

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

11 N° de publication :
(A n'utiliser que pour
le classement et les
commandes de reproduction.)

2.082.366

21 N° d'enregistrement national :
(A utiliser pour les paiements d'annuités,
les demandes de copies officielles et toutes
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

70.08897

15 BREVET D'INVENTION

PREMIÈRE ET UNIQUE
PUBLICATION

22 Date de dépôt..... 12 mars 1970, à 15 h 25 mn.
Date de la décision de délivrance..... 15 novembre 1971.
Publication de la délivrance..... B.O.P.I. — «Listes» n. 49 du 10-12-1971.

51 Classification internationale (Int. Cl.).. C 01 b 7/00.

71 Déposant : Société dite : SOCIÉTÉ DES USINES CHIMIQUES DE PIERRELATTE, résidant
en France.

73 Titulaire : *Idem* 71

74 Mandataire :

54 Procédé de préparation électrolytique du fluor.

72 Invention de : Michel Caron, Philippe Coste, Claude Coquet et Marcel Rey.

33 32 31 Priorité conventionnelle :

L'invention concerne un procédé perfectionné de fabrication de fluor gazeux par électrolyse de bains fluorés anhydres.

Le fluor est usuellement obtenu dans l'industrie par la décomposition électrolytique, à l'abri de l'air, de HF anhydre, additionné d'un fluorure alcalin tel que KF pour que le bain soit ionisé. La composition molaire de ce bain est voisine de KF, 2 HF et la température de fonctionnement n'est pas inférieure à 80°C. On recueille à l'anode du fluor contenant en volume au moins 6 % de vapeurs de HF. La densité de courant anodique ne dépasse pas 15 A/dm² sous une tension totale moyenne de 10 V aux bornes de l'électrolyseur. Les cellules d'électrolyse sont ordinairement en acier doux, de même que les cathodes. Les anodes sont en carbone. La température du bain est maintenue grâce à un circuit étanche d'eau froide à travers une double enveloppe et un serpentín central. La vie des cellules est limitée par la destruction des anodes qui, à la longue, se fissurent par échauffement local et se corrodent chimiquement.

Par ailleurs des études ont été consacrées à l'électrolyse des mélanges liquides d'acide fluorhydrique et d'ammoniac anhydres, ou, ce qui revient au même, d'acide fluorhydrique et de fluorure d'ammonium anhydres.

L'ouvrage, publié en 1959, "Gmelins Handbuch für der anorganische Chemie" donne les résultats des recherches d'Otto Ruff. La composition du mélange gazeux recueilli à l'anode dépend de la teneur en NH₃ du bain : si cette teneur est élevée on obtient principalement de l'azote, alors que si elle est faible on obtient principalement du fluor. Un tableau indique les produits obtenus pour diverses concentrations de bain, allant de 31 % à 16 % en poids de NH₃. En travaillant vers 125°C, avec une concentration en NH₃ de 31 à 29 %, on obtient de l'azote comme produit principal. Lorsqu'on diminue la concentration de NH₃ et la température de travail, du fluor commence à se dégager pour des concentrations en NH₃ inférieures ou égales à 26 %. Dans la dernière zone de concentration étudiée dans l'ouvrage, avec une teneur en NH₃ allant de 24,5 à 16 %, et en travaillant entre 65 et 40°C, on obtient NF₃ comme produit principal, avec des produits secondaires parmi lesquels figure le fluor.

Ceci correspond parfaitement avec ce qui est dit dans l'ouvrage de Hempel : "Encyclopaedia of chemistry", à savoir que, pour moins de 10 % de NH₃, le produit de l'électrolyse est du fluor.

D'autre part Spears et Hackermann, en 1968, ont obtenu du fluor presque pur par électrolyse d'un mélange anhydre de HF et NH₄F, contenant moins de 2 % NH₃ en poids, en travaillant à -20°C sous 5 V, avec une densité de courant anodique ne dépassant pas 0,2 A/dm².

Or la demanderesse, grâce aux travaux de Messieurs Michel CARON, Philippe COSTE, Claude COQUET et Marcel REY, a trouvé que l'électrolyse d'un mélange d'acide fluorhydrique et d'ammoniac fournissait, dans des conditions particulières et inattendues au vu de la technique connue, du fluor gazeux contenant moins de 5 6 % (et souvent moins de 3 %) de HF en volume et contenant au plus des traces d'autres composés chimiques, c'est-à-dire du fluor de qualité au moins égale à celle du fluor produit par électrolyse de bains usuels à base de KF et HF, et ceci dans des conditions beaucoup plus favorables industriellement.

Le procédé de l'invention, qui consiste à électrolyser à l'abri de 10 l'air, sous une tension d'au moins 6 V, dans une cellule en acier ou en monel, avec cathodes en acier et anodes en carbone, un mélange anhydre de HF et NH_3 , est caractérisé par le fait que ledit mélange contient entre 17,5 et 20,5 % en poids de NH_3 , de préférence au voisinage de 19 % NH_3 , et que la température de travail est comprise entre 0 et 50°C, de préférence entre 15 et 35°C. La composition molaire 15 globale correspondante du bain est maintenue comprise entre NH_4F , 3 HF et NH_4F , 2,3 HF, de préférence voisine de NH_4F , 2,6 HF, par alimentation continue en HF.

Ce procédé utilise donc les propriétés remarquables d'une zone étroite de concentration, centrée sur la composition NH_4F , 2,6 HF, qui n'avait pas 20 été mise en évidence jusqu'alors par les chercheurs qui s'étaient intéressés à l'électrolyse des bains contenant HF et NH_3 .

Selon une variante du procédé on peut remplacer dans l'électrolyte une partie de NH_4F par au moins un fluorure alcalin, à condition toutefois de conserver au moins les 3/4 de la fraction molaire de NH_4F . Ainsi, à partir de la composition préférentielle NH_4F , 2,6 HF, on pourra constituer des bains dont la composition molaire pourra aller jusqu'à 0,25 KF, 0,75 NH_4F , 2,6 HF. 25

Le procédé de l'invention est mis en oeuvre avec l'appareillage usuel des cellules à fluor : cuve en acier ou monel, cathodes en acier, anodes en carbone, refroidissement par circulation d'eau.

30 Par rapport au procédé industriel courant il présente des avantages considérables.

Tout d'abord, du point de vue électrique, la surtension anodique est plus basse de 0,5 à 1 V au moins pour une même densité de courant, et la résistivité apparente du bain est notablement plus faible. Le rendement énergétique de 35 la cellule en est amélioré. Ainsi le fonctionnement de la cellule sous 15 A/dm²

correspond à une économie d'énergie d'environ 25 % à 30°C par rapport au fonctionnement des cellules usuelles à 90°C : 7 à 8 V contre 9 à 10 V.

5 D'un autre point de vue, la réduction du dégagement de chaleur sur les anodes et dans le bain, du fait de l'abaissement des surtensions et des résistivités, permet d'augmenter, sans fatigue anormale des anodes, la densité de courant dans la cellule. A 9 ou 10 V entre anodes et cathodes, il est possible de travailler à 30 et 35 A/dm². Ce qui, à égalité de consommation de KWH par kg de fluor produit, permet de substantielles économies sur l'amortissement des cellules.

10 Ensuite, à une température aussi basse que 15 à 35°C, d'une part la tension de vapeur du HF du bain est faible, ce qui permet de recueillir du fluor contenant très peu de HF, d'autre part les réactions chimiques secondaires indésirables entre l'ammoniac du bain et le fluor naissant donnant principalement du NF₃ ne se produisent pas et le fluor recueilli ne contient donc pas de composés explosifs de fluor et d'azote tels que les fluoramines. Non seulement la pureté du fluor
15 est excellente, mais encore il n'y a pas de danger d'explosions.

Un autre avantage est l'augmentation de la durée des anodes. A la température de travail la corrosion par le fluor est ralentie. De plus, du fait de la faible surtension anodique, l'échauffement des anodes est réduit et leur température ne dépasse pas de plus de 10°C celle du bain, alors que l'écart de température atteint 30°C dans le procédé usuel. Cette faible surchauffe et la meilleure
20 conductibilité thermique du bain réduisent le gradient thermique à l'intérieur des anodes, donc les risques de fissuration et de dégradation des contacts avec les barres d'amenée de courant.

Enfin les bains utilisés dans le procédé de l'invention ont des
25 points de fusion compris entre -7°C et 23°C, alors que le mélange KF, 2 HF ne fond qu'à 72°C. Ce fait, combiné à la meilleure conductibilité thermique des bains de l'invention, permet un maintien plus facile de la température des cellules, efficacement refroidies par circulation d'eau. Les parois ne sont plus recouvertes de cristaux. Le ralentissement ou l'arrêt de la cellule n'entraîne en général pas la
30 solidification du bain et le redémarrage ne comporte plus la lourde sujétion de la fusion du contenu de la cuve, dont la conduite est ainsi plus souple.

En résumé, l'exploitation des cellules selon le procédé de l'invention est plus économique, plus productive, plus souple et plus sûre.

Les exemples non limitatifs suivants illustrent divers essais de
35 mis en œuvre du procédé de l'invention.

EXEMPLE 1 - On a fait fonctionner pendant 1200 heures un cellule d'électrolyse à un anode travaillant sous une densité de courant de 15 A/dm².

L'anode centrale en carbone a une surface utile de 7 dm². La cuve en acier est reliée électriquement à deux cathodes en acier, situées de part et d'autre de la plaque de carbone anodique. Au milieu de l'intervalle de 40 mm qui sépare l'anode et les cathodes, est situé un diaphragme plan, formé d'un grillage de fils en monel, isolé électriquement. Le refroidissement est assuré par un courant d'eau dans la double paroi de la cuve.

La teneur en NH₃ du bain, constamment alimenté en HF, était maintenue vers 19,1 % en poids, et la température à 28°C. La tension aux bornes était de 7,8 V sous 105 A. et la teneur en HF du fluore anodique égale à 2,9 % en volume.

EXEMPLE 2 - On a fait fonctionner pendant 800 heures une cellule d'électrolyse à 32 anodes travaillant sous une densité de courant de 15 A/dm².

Les 32 anodes de cette cellule sont des plaques rectangulaires en carbone, présentant une surface utile de 270 dm². La cuve en acier est reliée électriquement aux cathodes en acier, dont la surface utile est de 560 dm². L'intervalle entre anodes et cathodes est de 40 mm. Le diaphragme en grillage monel est placé à 20 mm des anodes, et isolé électriquement. Le refroidissement est assuré par un courant d'eau autour de la cuve et dans un serpentín central.

La teneur en NH₃ du bain était maintenue à 19 % en poids par alimentation en HF, et la température à 30°C. La tension était de 7,8 V sous 4050 A., et la teneur en HF du fluore anodique ne dépassait pas 2,9 % en volume.

EXEMPLE 3 - On a fait fonctionner pendant 1000 heures la même cellule à 32 anodes avec une densité de courant anodique de 22 A/dm².

La teneur en NH₃ du bain variait entre 18 et 20 % en poids. Les conditions de refroidissement étant les mêmes que dans l'exemple précédent, la température du bain était de 32°C, et la tension aux bornes était de 8,9 V pour 6000 A. La teneur en HF du fluore anodique était de 3,1 % en volume.

EXEMPLE 4 - On a fait fonctionner pendant 2460 heures la cellule à 1 anode de l'exemple 1 avec une densité de courant anodique de 28 A/dm².

La teneur en NH₃ du bain était maintenue à 19,2 % en poids, et la température était de 32°C. Pendant le fonctionnement sous un courant de 200 A, la tension aux bornes est restée constante et égale à 9,3 V. L'analyse volumétrique moyenne des gaz anodiques a été la suivante :

HF	3 %
NF ₃	0,2 %
N ₂ + O ₂	0,2 %
CF ₄	traces
F ₂	reste

5

Le démontage volontaire de la cellule a permis de constater que l'anode était en excellent état et pouvait être remise en service. La surface était apparemment intacte et le contact entre l'anode et la barre d'amenée de courant était encore de bonne qualité. En effet, par comparaison avec les contacts neufs qui dissipaient 13 Watts sous 200 A, les contacts usagés dissipaient 50 Watts. Après la même durée de fonctionnement, mais avec un bain KF, 2 HF travaillant à 90°C sous 100 A, soit une densité de courant anodique de 14,3 A/dm², les contacts usagés dissipaient 600 Watts environ.

10

15

EXEMPLE 5 - on a fait fonctionner pendant 960 heures une cellule à 4 anodes travaillant sous une densité de courant anodique de 34 A/dm².

20

Les 4 anodes en carbone de cette cellule ont une surface utile de 35 dm². La cuve est en acier. Les cathodes sont en acier, reliées électriquement à la cuve et le diaphragme électriquement isolé est en grillage monel. La distance interpolaire est de 40 mm et le refroidissement est assuré par courant d'eau dans la double paroi de la cuve.

25

HF	5,9 %
NF ₃	0,25 %
N ₂ + O ₂	0,4 %
CF ₄	traces
F ₂	reste

30

Au démontage, on n'a pas constaté de détérioration aux contacts anodes/barres, et les anodes étaient en excellent état.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de fabrication d fluor contenant moins de 6 % HF en volume, par électrolyse à l'abri de l'air sous une tension d'au moins 6 V d'un mélange anhydre de NH_3 et HF continuellement alimenté en HF, caractérisé en ce que la teneur du bain en NH_3 est maintenue sensiblement comprise entre 17,5 % et 20,5 % en poids et la température sensiblement comprise entre 0 et 50°C.
2. Procédé selon la revendication 1, où la teneur du bain en NH_3 est maintenue voisine de 19,5 % en poids et la température sensiblement comprise entre 15°C et 30°C.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, où une fraction de NH_4F ne dépassant pas le quart de sa proportion molaire est remplacée mole pour mole par au moins un fluorure alcalin.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, où la densité de courant est de 15 A/dm² et la tension entre 7 et 8 V.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, où la densité de courant est au moins égale à 28 A/dm² et la tension comprise entre 9 et 10 V.